تأثیر واکنشگر فنتون در اصلاح سطح آلیاژ حافظه‌دار نایتینول برای کاربردهای پزشکی*

رامین اصغری[۱]   جعفر خلیل علافی[۲]

چکیده

آلیاژ حافظه دار نایتینول در تهیه ایمپلنت‌ها و استنت‌های پزشکی بسیار پرکاربرد است. اکسیداسیون حرارتی و پوشش نیترید تیتانیوم از جمله عملیات اصلاح سطح متداول برای این آلیاژ هستند و در مقابل فرایند اکسیداسیون به کمک واکنشگر فنتون روشی جدید در اصلاح سطح آلیاژهای نایتینول برای کاربردهای پزشکی محسوب می‌شود. به منظور بررسی تاثیر این فرایند جدید، آزمایشاتی برای مشخصه یابی و مطالعه رفتار خوردگی و زیست سازگاری سطوح اکسیدی در محلول شبیه سازی مایعات بدن طراحی گردید. متغیرهای دما و زمان اکسیداسیون مورد مطالعه قرار گرفتند و در نهایت بر اساس نتایج بدست آمده شرایط بهینه دمایی و زمانی تعیین گردید. بر اساس این نتایج، انجام فرایند اکسیداسیون فنتون در دمای ٦٥ درجه سانتیگراد به مدت ٢٤ ساعت، سطح عاری از ترک ایجاد می‌کند که زیست سازگاری مطلوب و مقاومت به خوردگی بالایی فراهم می‌کند و می‌تواند به بهبود عملکرد آن در محیط بدن کمک کند.

واژه‌های کلیدی آلیاژ حافظه دار نایتینول، اکسیداسیون فنتون، محیط مشابه بدن، رفتار خوردگی، زیست سازگاری

Effects of Fenton's Reagent on Surface Modification of Nitinol Shape Memory Alloy for Biomedical Applications

J. Khalil-Allafi   R. Asghari

Abstract

Nitinol shame memory alloy is very useful in manufacturing of medical implants and stents. Thermal oxidation and TiN coating are of common Nitinol surface modification processes and in return Fenton's oxidation using Fenton reagent is a new approach in modifying the surface of Nitinol for medical applications. To study the effects of this novel process, experimental tests including oxide surface characterization, investigation of corrosion behavior and biocompatibility of the created oxide surfaces in simulated body fluids were performed. Parameters such as temperature and duration of oxidation process were studied. Based on the results, the optimized conditions considering temperature and process duration were determined. Accordingly, Fenton's oxidation process at 65 ºC for 24 hours can create an oxide surface without any cracks which produces desirable biocompatibility and corrosion resistance and helps to improve its in vivo performance.

Key Words Shape Memory Alloy; Fenton's Oxidation; in vitro; corrosion behavior; biocompatibility.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ٩٤/٢/٢ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ٩٦/٥/٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

(۲) نویسنده مسئول: استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند.

Email: allafi@sut.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v0i29.46103

مقدمه

امروزه آلیاژهای نیکل-تیتانیم یکی از رایج‌ترین آلیاژهای مورد استفاده در زمینه پزشکی هستند که تحت عنوان نایتینول شناخته شده‌اند. خواص سوپرالاستیسیته، زیست سازگاری، حافظه‌داری و مقاومت به خوردگی سبب برتری این آلیاژها نسبت به سایر مواد کاربردی در پزشکی می‌شود [1-5].

یکی از دلایل اصلی زیست سازگاری خوب نایتینول اکسیداسیون سریعتر تیتانیوم نسبت به نیکل در سطح آلیاژ است [6]. اولین واکنش بافت سخت یا نرم بدن در برابر مواد زیستی نوعی عدم پذیرش است، چرا که مواد زیستی از طرف بافت میزبان به‌عنوان «ماده‌ی خارجی» شناسایی می‌شوند [7]. بنابراین اصلاح سطح نایتینول برای بهبود عملکرد امری ضروری به نظر می‌رسد.

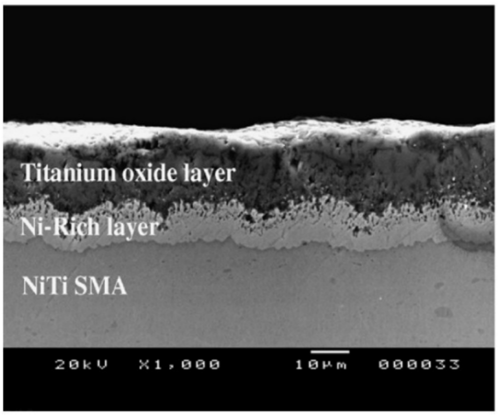
عملیات اصلاح سطحی برای نایتینول در عمق‌های متنوعی از چند نانومتر تا چندین میکرومتر انجام می‌شوند و برای این منظور پروسه‌های مختلفی از جمله عملیات مکانیکی، الکتروپولیش، عملیات حرارتی، عملیات اشعه یونی، ذوب لیزری، پوشش نیترید تیتانیوم و ... می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که هر کدام معایب و مزایایی دارند [6].

در میان این روش‌ها، روش آندایزینگ در اسید استیک خواص خوردگی را بهبود می‌بخشد، اما لایه سطحی ایجاد شده حاوی ۲/۱ درصد اتمی نیکل است که از منظر زیست سازگاری قابل قبول نیست [8]. لایه نیترید تیتانیوم از نظر زیست سازگاری و تعامل با سلول‌های اندوتلیال ثمربخش بوده و از رهایش یون نیکل جلوگیری می‌کند، ولی اعمال این پوشش به‌عنوان یکی از روش‌های در حال توسعه مشکلاتی از قبیل دمای بالای فرایند نیتروژن‌دهی که دماهای استحاله را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد را به همراه دارد. از طرفی پوشش نیترید تیتانیوم ترد بوده و در اثر کرنـــش ترک می‌خورد و بنابراین خاصیت حافظه‌داری زیرلایه‌ی نایتینولی را ناکارآمد می‌سازد [9-11].

اکسیداسیون سطحی با عملیات حرارتی در هوا، آرگون و اتمسفر احیایی از دیگر روش‌های اصلاح سطح نایتینول محسوب می‌شود و آلیاژ نایتینول رفتار متفاوتی در اثر اکسیداسیون حرارتی در هوا، در دماهای بالا و پایین ۵۰۰ درجه سانتیگراد از خود نشان می‌دهد که هر کدام معایب خاص خود را دارد. در دماهای زیر ۵۰۰ درجه سانتیگراد مقداری نیکل عنصری و نیز اکسید نیکل در لایه‌ی اکسید تیتانیوم وجود دارد. در بالاتر از این دما مطابق شکل (۱) در زیر لایه اکسید تیتانیوم ناحیه‌ای غنی از نیکل شکل می‌گیرد و فاز غالب آن Ni_3Ti است [12].

همچنین نیکل در لایه اکسید خارجی بصورت ذرات عنصری یا اکسیدی مشاهده می‌شود. وجود یک لایه غنی از نیکل در زیر لایه‌ی ضخیم اکسید تیتانیوم مشکلاتی از قبیل رهایش زیاد نیکل و افت مقاومت به خوردگی را در پی خواهد داشت [13].

در سال ۲۰۰۷ برای اولین بار تاثیر اکسیداسیون فنتون در اصلاح سطح آلیاژهای نایتینول مورد بررسی قرار گرفت و با ارائه‌ی پوشش زیست سازگار و انعطاف‌پذیر به‌عنوان فرایندی دماپایین و مطلوب در عملیات اصلاح سطوح نایتینولی مطرح شد [12]، و پس از آن مطالعات چندانی در این زمینه انجام نشده است.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نایتینول بعد از اکسیداسیـون به مدت ۱ ساعت در هوا در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد [۱۲]

واکنشگر فنتون به مخلوطی از هیدروژن پراکسید و یون‌های آهن اطلاق می‌شود که در آن هیدروژن پراکسید با تجزیه‌ی کاتالیزوری توسط یون‌های آهن به رادیکال‌های هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) که پتانسیل اکسیداسیون بالاتری نسبت به هیدروژن پراکسید دارند تبدیل می‌شود [14]. رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان عامل اکسیدکننده‌ی غیرانتخابی و بسیار فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند [15].

اکسیداسیون فنتون با تجزیه‌ی کاتالیستی هیدروژن پراکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل طبق واکنش‌های زیر پیش می‌رود:

واکنش ۱ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$

واکنش ۲ $H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + HOO^{\bullet} + H^{+}$

یون Fe^{2+} تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید را آغاز و کاتالیز می‌کند که در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل بوجود می‌آیند. رادیکال‌ها یک الکترون جفت نشده دارند و بعد از عنصر فلوئور قویترین و فعال‌ترین عامل اکساینده از نظر واکنش‌پذیری هستند [12].

در این پژوهش، روش اکسیداسیون فنتون برای ایجاد لایه‌ی اکسیدی محافظ در برابر خوردگی روی آلیاژ نیکل-تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته و تلاش شده است تا با تغییر و بهینه‌سازی شرایط عملیات، لایه‌ی مقاوم‌تری ایجاد شود. برای این منظور فاکتورهای دما و زمان به‌عنوان متغیر در نظر گرفته شده و از محلول مشابه مایعات بدن به‌عنوان محیط آزمون‌های مختلف برای سنجش رفتار خوردگی و زیست سازگاری لایه‌ی ایجاد شده در سطح بهره گرفته شده است.

مواد و روش تحقیق

نمونه‌های نایتینولی به روش برش سیمی به‌صورت دیسک با ضخامت ۱ میلیمتر و قطر ۱۲/۷ میلیمتر بریده شدند. ترکیب شیمیایی و دماهای استحاله‌ی نمونه‌ها به ترتیب در جدول‌های (۱) و (۲) قید شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های نایتینولی

نام عنصر	نیکل	تیتانیوم	کربن	اکسیژن
درصد اتمی	۵۰/۸	۴۹/۱	۰/۰۵	۰/۰۴

جدول ۲ دماهای استحاله نمونه‌های نایتینولی

نوع استحاله	M_s	M_f	A_s	A_f
دمای استحاله (درجه سانتیگراد)	−۲۰	−۴۱	−۱۹	۸

دو فاکتور زمان و دمای فرایند اکسیداسیون به‌عنوان متغیرهای آزمایش در نظر گرفته شده و نمونه‌ها مطابق جدول (۳) در گروه‌های مشخصی قرار گرفتند. سه دمای ۶۰، ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد به‌عنوان متغیرهای دمایی در نظر گرفته شدند و تاثیر فاکتور زمان انجام فرایند در دو مدت زمان ۲۴ و ۳۶ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های ۶-۱ در شرایط مختلف تحت اکسیداسیون فنتون قرار گرفتند و گروه هفتم به‌عنوان شاهد با سطح نهایی پولیش شیمیایی مورد مقایسه قرار گرفت.

پایداری نایتینول در برابر خوردگی به شدت تحت تاثیر آماده‌سازی است [16-17]. پسیواسیون به روش ASTM F86 خواص مقاوم به خوردگی و زیست سازگاری بهتری را بدست می‌دهد [18]، بنابراین آماده‌سازی نمونه‌ها طی سه مرحله و با توجه به این استاندارد انجام گرفت. تمامی نمونه‌ها از سمباده‌ی مش ۸۰ تا ۲۵۰۰ تحت جریان آب و با ۹۰ درجه چرخش در هر بار تعویض سمباده تحت شرایط یکسان آماده شدند. اسیدشویی در محلول با ترکیب ٪۱۰ اسید هیدروفلوئوریک، ٪۴۰ اسید نیتریک و ٪۵۰ آب دو بار تقطیر شده برای تمامی نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام گرفت که بلافاصله با آب مقطر شسته شده و سپس خشک شدند. شستشوی اولتراسونیک در استون برای تمامی نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد و سپس نمونه‌ها خشک گردیدند.

بعد از آماده‌سازی، تمامی نمونه‌ها به غیر از نمونه شاهد تحت عملیات اکسیداسیون فنتون قرار گرفتند. محلول فنتون با نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} برابر با 200/1 و

غلظت اولیه‌ی هیدروژن پراکسید برابر ٪۵ مطابق با جدول (۴) تهیه شد. سولفات آهن به‌عنوان منبع یون‌های آهن مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت pH محلول با افزودن مقادیر بسیار کمی اسید هیدروکلریک به عدد ۳ رسید. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها و محلول واکنش، عملیات اکسیداسیون فنتون برای هر نمونه در دما و زمان مشخص همراه با هم زدن محلول و در عدم حضور نور انجام شد. بعد از اتمام فرایند اکسیداسیون نمونه‌ها با آب مقطر شسته و سپس خشک شدند.

جهت مطالعه‌ی نتایج حاصل شده از فرایند اکسیداسیون فنتون، آزمایشات مختلفی برای مشخصه‌یابی و بررسی مورفولوژی سطح به کمک میکروسختی سنجی ویکرز و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. برای تعیین رفتار خوردگی و زیست سازگاری سطوح اکسیدی، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و همچنین طیف‌سنجی جذب اتمی انجام شد.

اثر متقابل مواد فلزی با مایعات بدن در محیط مشترک با آزمایشات خوردگی در محلول‌های شبیه‌سازی شده‌ی مایعات بدن مانند محلول فیزیولوژیک هانک، محلول رینگر و محلول کلرید سدیم با درصد وزنی ۰/۹ مطالعه می‌گردد [19-20]. از این رو در آزمایشات خوردگی و زیست سازگاری از محلول رینگر به‌عنوان محیط آزمون استفاده شد. اجزای سازنده‌ی محلول رینگر در جدول (۵) ارائه شده است.

جدول ۳ دسته‌بندی نمونه‌های تحت فرایند اکسیداسیون

زمان/دما	۶۰°C	۶۵°C	۷۰°C
۲۴ ساعت	۶۰C۲۴h	۶۵C۲۴h	۷۰C۲۴h
۳۶ ساعت	۶۰C۳۶h	۶۵C۳۶h	۷۰C۳۶h

جدول ۴ ترکیب محلول واکنشگر فنتون

اجزای محلول	هیدروژن پراکسید	آب مقطر	سولفات آهن
مقدار ماده	۲۰ ml	۳۸۰ ml	۱۱/۳ ml

جدول ۵ ترکیب شیمیایی محلول رینگر

اجزای سازنده	مقدار ماده
NaCl	۰/۸۶ g/۱۰۰ml
KCl	۰/۰۳ g/۱۰۰ml
$CaCl_۲.۲H_۲O$	۰/۰۳۳ g/۱۰۰ml
Na^+	۱۴۷ mEq/l
$Ca^{۲+}$	۴/۵ mEq/l
K^+	۴ mEq/l
Cl^-	۱۵۶ mEq/l

اندازه‌گیری سختی در مقیاس میکرو با نیروی ۲۵ گرمی توسط دستگاه M-400-G1/G2/G3 انجام گرفت. تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به کمک دستگاه Cam Scan MV2300 انجام شد. دستگاه مورد استفاده برای آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی ساخت شرکت Analytic Jena مدل novAA 400 با اتمایزر کوره‌ی گرافیتی است. جهت تهیه‌ی نمونه‌های این آزمون، هر یک از نمونه‌های اکسیدی و یک نمونه‌ی شاهد در ظرف‌های متفاوت داخل محلول رینگر همراه با هم زدن محلول به مدت ۱۵ روز در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. آزمون پلاریزاسیون با کمک پیل استاندارد سه الکترودی با الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود مخالف و الکترود کالومل اشباع به‌عنوان الکترود مرجع و نمونه‌های تهیه شده به‌عنوان الکترود کاری انجام شد. در این تحقیق تمامی پتانسیل‌ها نیز نسبت به این الکترود مرجع گزارش شده‌اند. لازم به ذکر است که نمونه‌ها قبل از آزمون جهت رسیدن به حالت پایدار به مدت یک ساعت در این محلول غوطه‌ور شدند.

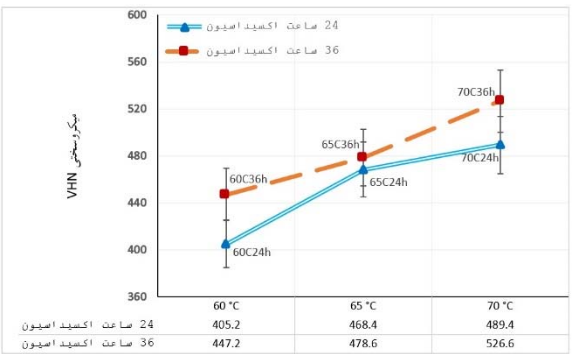
نتایج و بحث

نتایج آزمون میکروسختی سنجی سختی معیاری از مقاومت ماده در برابر تغییر شکل دائمی بصورت موضعی است. نکته‌ی قابل توجه در این خصوص با توجه به ضخامت کم پوشش [12]، اندازه‌گیری سختی پوشش همراه با زمینه است. به این معنی که عمق فرورونده بیش

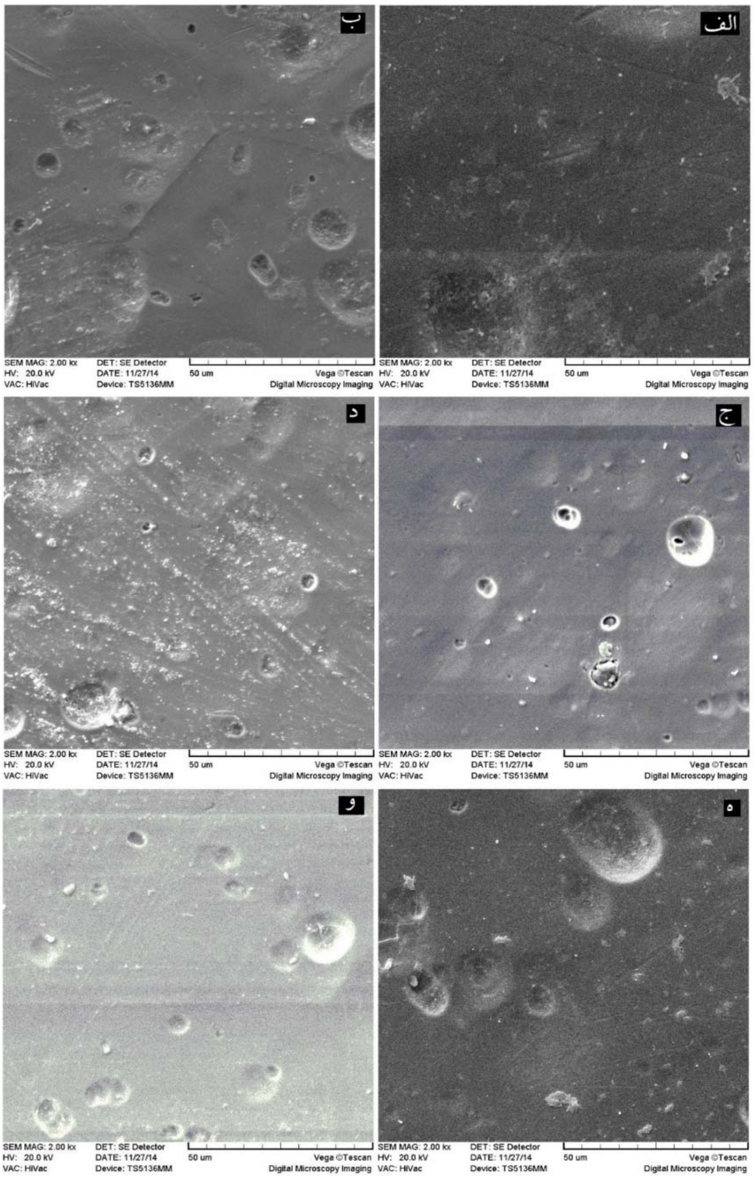
از ضخامت پوشش اعمالی است و در نتیجه سختی سطح در این روش حاصل سختی پوشش و زیرلایه بطور مشترک است. هر یک از نمونه‌ها در ۵ نقطه از سطح اکسیدی تحت آزمون میکروسختی سنجی قرار گرفتند که میانگین عدد سختی برای هر نمونه محاسبه شده و در نمودار شکل (۲) ارائه شده است. مقایسه‌ی عدد سختی در دو زمان مختلف اکسیداسیون حاکی از روند افزایشی در هر کدام از آنها با افزایش دما است. در هر دو زمان ۲٤ و ۳٦ ساعت اکسیداسیون، هرچه دمای اکسیداسیون نمونه‌ها بالاتر می‌رود، عدد سختی ویکرز هم بزرگتر می‌شود که این افزایش به بالا رفتن ضخامت پوشش با افزایش دمای اکسیداسیون نسبت داده می‌شود. در یک دمای ثابت، افزایش زمان اکسیداسیون در تمامی نمونه‌ها باعث افزایش سختی می‌گردد. با توجه به نمودارها افزایش زمان اکسیداسیون از ۲٤ تا ۳٦ ساعت در دماهای ثابت موجب تغییر ۲ تا ۱۰ درصدی در عدد سختی سطح می‌شود. در نمونه‌ی پولیش شیمیایی عدد سختی میانگین برابر با ۳۵۱/۸ بدست می‌آید که مقایسه‌ی سختی نمونه‌ی شاهد با نمونه‌های مختلف، حاکی از افزایش عدد سختی در اثر فرایند اکسیداسیون است.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی. خواص شیمیایی لایه‌ی محافظ نقش مهمی در زیست سازگاری ایمپلنت‌های تیتانیومی و بافت مجاورشان ایفا می‌کند. برای کاشت یک ایمپلنت موفق، نباید لایه‌ی اکسیدی دچار شکست شود [8]. یکی از مهم‌ترین مسائل در کاربردهای پزشکی مواد مهندسی کیفیت سطحی است. ایجاد سطحی صاف و عاری از ترک و حفره قدم اول در پذیرش یک پوشش برای کاربرد در محیط بدن است. شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی از سطح اکسیدی نمونه‌های 60C24h، 60C36h، 65C24h، 65C36h، 70C24h و 70C36h را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپی حاصل از الکترون‌های بازگشتی از سطح نمونه‌های اکسید شده در محلول فنتون نمایش دهنده‌ی سطوح عاری از ترک هستند. ترک‌ها محل مساعدی برای شکست لایه‌ی اکسیدی هستند و همچنین مکان‌های عمده‌ی نفوذ به بیرون و رهایش نیکل در سطوح اکسیدی به‌شمار می‌آیند که این مسئله می‌تواند از نقطه نظر زیست‌سازگاری مشکلات و عواقب جدی در ایمپلنت‌های پزشکی به همراه داشته باشد. برخلاف روش‌های اکسیداسیون چند مرحله‌ای که سطوح ترک داری را ایجاد می‌کنند، سطح نمونه‌های اکسید شده طی فرایند اکسیداسیون یک مرحله‌ای خالی از ترک بوده و شرایط مساعدی را از این نظر فراهم می‌کند.

نقاط حفره مانندی در سطح لایه اکسیدی مشاهده می‌شود که در واقع تخلخل‌های سطحی هستند که به اچ بیش از حد نسبت داده می‌شوند. در نمونه‌های نایتینولی که عملیات آماده‌سازی سطح پولیش مکانیکی، شستشوی اولتراسونیک و پولیش شیمیایی را سپری کرده‌اند تخلخل‌های مشابهی مشاهده می‌شود که ناشی از اچ بیش از حد توسط عامل پولیش در برخی نقاط حساس هستند [15].



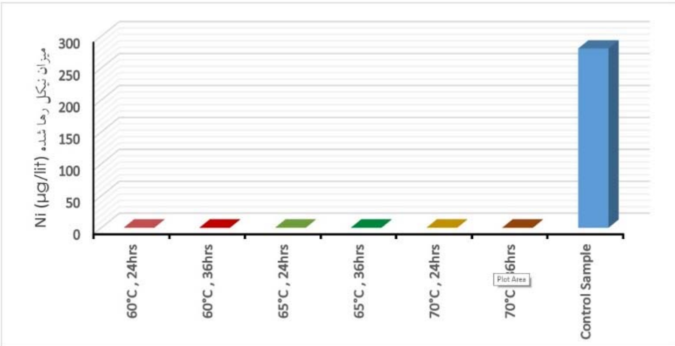
شکل ۲ نمودار مقایسه‌ای سختی نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون، الف) نمونه 60C24h، ب) نمونه 60C36h، ج) نمونه 65C24h، د) نمونه 65C36h، ه) نمونه 70C24h، و) نمونه 70C36h

بررسی زیست سازگاری بررسی میزان رهایش نیکل از سطح نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون در نمونه‌های 60C24h و 60C36h و 65C24h و 65C36h و 70C24h و 70C36h و نیز نمونه‌ی شاهد به کمک طیف‌سنجی جذب اتمی انجام گرفته و نمودار مقایسه‌ای نتایج آن در شکل (٤) ارائه شده است. نتایج این آزمون بیانگر این امر است که میزان رهایش نیکل از نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون در مقایسه با نمونه‌ی شاهد بسیار ناچیز است. دقت این آنالیز در حد ۱ppb بوده و میزان نیکل آزاد شده برای تمامی نمونه‌ها به غیر از نمونه‌ی شاهد کمتر از این مقدار است. برای نمونه‌ی شاهد، میزان رهایش نیکل در حدود ppb ۲۸۰/۸ (میکروگرم بر لیتر) بدست می‌آید. جدول (٦) به خوبی مقایسه‌ی میزان رهایش نیکل از روش‌های اصلاح سطحی مختلف که از منابع علمی برگرفته شده است، با نمونه‌های فرایند اکسیداسیون فنتون را برحسب

میکروگرم بر لیتر میلیمتر مربع نشان می‌دهد. با توجه به اطلاعات ارائه شده در این جدول، عملیات سطحی از قبیل اکسیداسیون جرقه‌ای و عملیات قلیایی سطوحی را ایجاد می‌کنند که میزان آزادسازی نیکل از آنها نسبت به سایر عملیات سطحی بررسی شده بالاتر است و این روش‌ها به‌عنوان عملیات سطحی نهایی نیازمند بهسازی و بررسی بیشتر هستند. میزان نیکل آزاد شده از نمونه‌ی پولیش شیمیایی در مقایسه با مطالعات قبلی تفاوت چندانی نداشته و در حدود ۱/۶۸۵ $\mu g.L^{-1}.mm^{-2}$ گزارش می‌شود. نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون بعد از ۱۵ روز غوطه‌وری در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد در محلول رینگر، میزان رهایش نیکل را کمتر از $\mu g.L^{-1}.mm^{-2}$ ۰/۰۰۶ نشان می‌دهند که این مقدار نسبت به حد مجاز ورود روزانه‌ی نیکل به بدن به‌طور قابل توجهی کمتر است. بنابراین از جنبه‌ی زیست‌سازگاری، روش اکسیداسیون فنتون برتری خود را نسبت به سایر روش‌ها اثبات می‌کند. این روش سطوح بسیار مناسبی را ایجاد می‌کند که رهایش عنصر نیکل از آنها به عدد صفر میل می‌کند.



شکل ٤ نمودار نتایج حاصل از طیف‌سنجی جذب اتمی برای نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون و نمونه‌ی شاهد

جدول ٦ مقایسه میزان رهایش نیکل از نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون با نتایج حاصل از چند عملیات سطحی دیگر

شماره منبع	میزان رهایش نیکل ($\mu g.L^{-1}.mm^{-2}$)	محلول غوطه‌وری	زمان غوطه‌وری (روز)	نوع عملیات سطحی
[۲۱]	۱۱/۵	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون جرقه‌ای
[۲۱]	۰/۱۱	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون حرارتی در ۲۰۰°C
[۲۱]	۰/۲۲	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون حرارتی در ٤۰۰°C
[۲۱]	۰/۲۱	آب فوق خالص	۷	اکسیداسیون حرارتی در ٦۰۰°C
[۲۱]	٦/۲	آب فوق خالص	۷	عملیات قلیایی
[۲۱]	۰/۱۱	آب فوق خالص	۷	سطح سمباده‌ای تا حد آینه‌ای شدن
[۱۲]	۰/۰۹۲	محلول SBF	١٤	۵ ساعت اکسیداسیون فنتون در ٦۰°C
[۱۲]	۰/۰٥٤	محلول SBF	١٤	۲٤ ساعت اکسیداسیون فنتون در ٦۰°C
[۱۲]	۱/۳۱۲	محلول SBF	١٤	پولیش شیمیایی شده
-	۱/٦۸۵	محلول رینگر	۱۵	پولیش شیمیایی شده
-	<۰/۰۰٦	محلول رینگر	۱۵	۲٤ ساعت اکسیداسیون فنتون در ٦۰°C
-	<۰/۰۰٦	محلول رینگر	۱۵	۳٦ ساعت اکسیداسیون فنتون در ٦۰°C
-	<۰/۰۰٦	محلول رینگر	۱۵	۲٤ ساعت اکسیداسیون فنتون در ٦٥°C
-	<۰/۰۰٦	محلول رینگر	۱۵	۳٦ ساعت اکسیداسیون فنتون در ٦٥°C
-	<۰/۰۰٦	محلول رینگر	۱۵	۲٤ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۷۰°C
-	<۰/۰۰٦	محلول رینگر	۱۵	۳٦ ساعت اکسیداسیون فنتون در ۷۰°C

تاثیر زمان اکسیداسیون در رفتار خوردگی برای مقایسه رفتار خوردگی نمونه‌های این آزمون با تجارب و آزمایشات سابق، نتایج چندین مطالعه بطور مختصر ارائه می‌گردد.

طبق مطالعه سال ۲۰۱۰ برای تعیین رفتار خوردگی آلیاژ حافظه دار نایتینول که مراحل آماده‌سازی سمباده‌زنی، پولیش و اچ شیمیایی را طی کرده است، در محیط محلول رینگر دانسیته جریـــان خـوردگی برابر با $5/1\times10^{-5}\ mA.cm^{-2}$ از آزمون پلاریزاسیون حاصل می‌شود [19]. دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در سه pH مختلف در مطالعات سال ۲۰۱۲ در محلول فیزیولوژیک هنک برای نمونه‌های نایتینولی با مراحل آماده‌سازی شامل سمباده‌زنی، پولیش مکانیکی و اچ شیمیایی مطابق جدول (۷) ارائه شده است [16]. در آزمایش دیگری در سال ۲۰۱۲ محققان دو روند متفاوت برای آماده‌سازی در نظر گرفتند که برای دسته اول (G) فقط سمباده‌زنی تا مش ٤۰۰۰ و در ادامه برای دسته دوم (P) پولیش مکانیکی نیز انجام شد. این نمونه‌ها تحت دو فرایند مختلف عملیات سطحی قرار گرفتند. نمونه‌های با مشخصه B به مدت یک ساعت در آب جوشانده شدند و نمونه‌های T تحت اکسیداسیون حرارتی در کوره با اتمسفر هوا در دماهای ۱۰۰، ٤۰۰، ٥۰۰ و ٦۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند که دانسیته جریان خوردگی برای این نمونه‌ها نیز در جدول (۷) جهت مقایسه و بررسی آورده شده است [17]. تمامی اعداد مربوطه جهت سادگی در مقـــایسه، با واحـد و ضریب مشـابه درج شده‌اند.

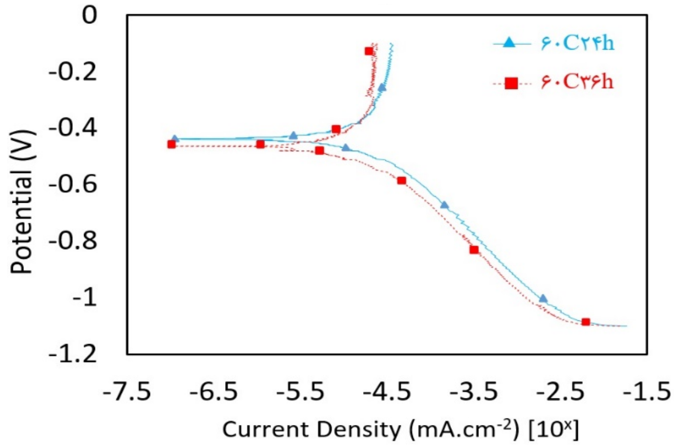
مطالعه‌ی تاثیر زمان فرایند اکسیداسیون با ثابت نگه داشتن متغیر دما امکان‌پذیر است و از این رو نتایج حاصل از آزمون‌های خوردگی در دماهای ثابت ٦۰ درجه سانتیگراد (60C24h و 60C36h)، ٦٥ درجه سانتیگراد (65C24h و 65C36h) و ۷۰ درجه سانتیگراد (70C24h و 70C36h) برای نمونه‌های مختلف با یکدیگر مقایسه گردید.

شکل (٥) نمودارهای مربوط به نتایج آزمایشات خوردگی نمونه‌های 60C24h و 60C36h را نمایش می‌دهد. مقایسه‌ی نمودارهای پلاریزاسیون برای این دو نمونه حاکی از نزدیکی دو نمودار بوده و به نظر می‌رسد رفتار خوردگی مشابهی داشته باشند. مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی برای نمونه‌های اکسید شده به کمک رابطه‌ی استرن-گری محاسبه شده و در جدول (۸) ارائه شده است. با توجه به مقادیر پتانسیل خوردگی برای دو نمونه عملیات شده در دمای ٦۰ درجه سانتیگراد، افزایش زمان فرایند اکسیداسیون از ٢٤ به ٣٦ ساعت تاثیر قابل توجهی در پتانسیل خوردگی ندارد. جریان خوردگی طبق جدول (۸) با افزایش مدت زمان اکسیـــداسـیون کاهـش یافتـــه و به مـــــقدار $4/235\times10^{-5}\ mA.cm^{-2}$ رسیده و می‌توان نتیجه گرفت که افزایش مدت زمان اکسیداسیون در دمای ٦۰ درجه سانتیگراد با اندکی کاهش در جریان خوردگی سبب بهبود در عملکرد خوردگی می‌گردد.

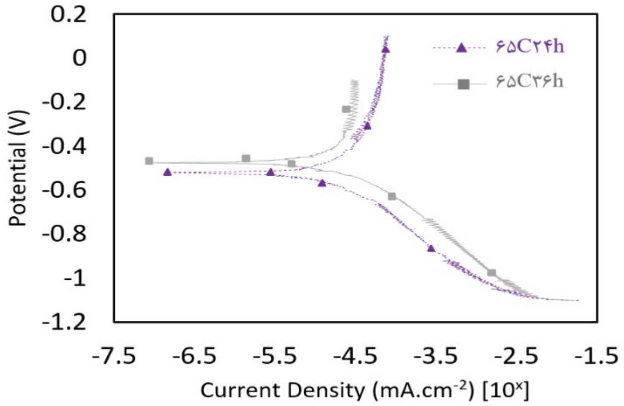
جدول ۷ مقادیر جریان خوردگی برای نمونه‌های با شرایط مختلف آماده‌سازی و عملیات سطحی

منبع								
[١٦]	۷/٥		٦/٥		٤/٥		pH	متغیر pH
	۳٤×۱۰^{-٥}		۱٦×۱۰^{-٥}		۳۸×۱۰^{-٥}		$i_{corr.}(mA.cm^{-۲})$	
[۱۷]	G+T٦۰۰	G+T٥۰۰	G+T٤۰۰	G+T۱۰۰	G+B	G	نوع عملیات	گروه G
	$۲/۳\times۱۰^{-٥}$	$۱/٤\times۱۰^{-٥}$	$۰/۳\times۱۰^{-٥}$	۱٤×۱۰^{-٥}	۲۳×۱۰^{-٥}	۱٦×۱۰^{-٥}	$i_{corr.}(mA.cm^{-۲})$	
[۱۷]	P+T٦۰۰	P +T٥۰۰	P +T٤۰۰	P +T۱۰۰	P +B	P	نوع عملیات	گروه P
	$۰/٥\times۱۰^{-٥}$	۱×۱۰^{-٥}	$۱/٥\times۱۰^{-٥}$	$۸/۲\times۱۰^{-٥}$	$۷/٦\times۱۰^{-٥}$	۸٦×۱۰^{-٥}	$i_{corr.}(mA.cm^{-۲})$	

شکل (٦) نمودار نتایج آزمون خوردگی را برای نمونه‌های 65C24h و 65C36h نشان می‌دهد. مقایسه‌ی مقادیر جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی (جدول ۸) برای این نمونه‌ها مقاومت به خوردگی بالاتری را در نمونه‌ی 65C24h نشان می‌دهد. برای این نمونه اگر چه پتانسیل خوردگی عدد منفی‌تری بوده ولی جریان خوردگی کمتر، مقاومت به خوردگی بیشتری را در نمونه 65C24h رقم می‌زند و در نتیجه تاثیر افزایش مدت زمان اکسیداسیون در دمای ٦٥ درجه سانتیگراد، کاهش مقاومت به خوردگی پوشش است.



شکل ٥ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 60C24h و 60C36h



شکل ٦ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 65C24h و 65C36h

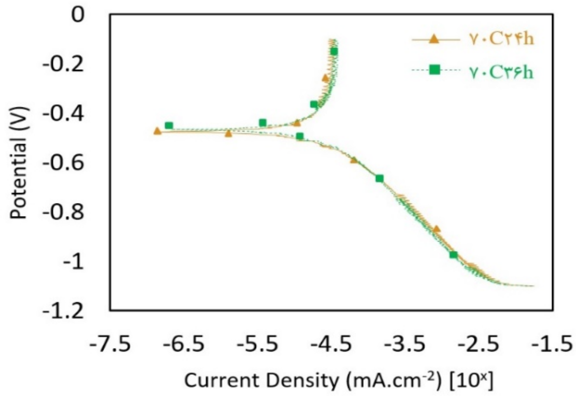
جدول ۸ مقادیر جریان و پتانسیل خوردگی برای نمونه‌های اکسید شده به روش فنتون

شماره نمونه	دمای عملیات (درجه سانتیگراد)	زمان عملیات	جریان خوردگی i_{corr}.(mA.cm$^{-۲}$)	پتانسیل خوردگی (mV)
٦٠C٢٤H	٦٠	٢٤ ساعت	٥/٣١٦×١٠$^{-٥}$	-٤٤٠
٦٠C٣٦H		٣٦ ساعت	٤/٢٣٥×١٠$^{-٥}$	-٤٦٤
٦٥C٢٤H	٦٥	٢٤ ساعت	٤/١٠٢×١٠$^{-٥}$	-٥٢٠
٦٥C٣٦H		٣٦ ساعت	٤/٤٥٧×١٠$^{-٥}$	-٤٧٥
٧٠C٢٤H	٧٠	٢٤ ساعت	٤/١٤٣×١٠$^{-٥}$	-٤٧٦
٧٠C٣٦H		٣٦ ساعت	٦/٧١٧×١٠$^{-٥}$	-٤٦٤

شکل (۷) نمودارهای پلاریزاسیون را برای نمونه‌های اکسید شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، نمونه‌های 70C24h و 70C36h اختلاف بسیار کمی در نمودار پلاریزاسیون دارند. جریان خوردگی در نمونه‌ی 70C36h بیشتر ولی پتانسیل خوردگی دو نمونه بسیار نزدیک به هم است. مشاهده می‌شود که مقاومت به خوردگی پوشش در نمونه‌ی 70C24h بالاتر است و افزایش مدت اکسیداسیون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده است.

در جمع‌بندی مبحث بررسی تاثیر مدت زمان اکسیداسیون در رفتار خوردگی نمونه‌ها، روند ثابتی مشاهده نمی‌شود. تنها در دمای ٦۰ درجه سانتیگراد، افزایش مدت زمان اکسیداسیون در محلول فنتون سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌گردد و در دماهای ٦٥ درجه سانتیگراد و ۷۰ درجه سانتیگراد طولانی شدن زمان فرایند اکسیداسیون باعث افت مقاومت به خوردگی است. می‌توان نتیجه گرفت که هرچند افزایش زمان اکسیداسیون در تمام نمونه‌ها حجم لایه‌ی اکسیدی را بیشتر می‌کند، اما ضخیم‌تر شدن لایه اکسید همواره به معنای بهبود در رفتار خوردگی نیست و همانطور که مشاهده می‌شود برای دماهای مختلف تاثیر زمان فرایند متفاوت خواهد بود.

در بحث و بررسی نتایج مطالعه حاضر در مقایسه با داده‌های ارائه شده در جدول (۷)، مشهود است که انتخاب مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM F86 و سپس انجام اکسیداسیون فنتون منجر به ایجاد سطوحی می‌شود که جریان خوردگی را نزدیک به ده برابر نسبت به نمونه‌های عملیات شده در pH مختلف کاهش می‌دهد. مطابق جدول (۷)، تنها نمونه‌هایی که در دماهای بالای ٤۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات قرار گرفته‌اند، جریان خوردگی کمتری نسبت به نمونه‌های اکسیداسیون فنتون نشان می‌دهند که شامل نمونه‌هایی مانند G+T400 و P+T400 می‌باشد. عملیات اکسیداسیون در چنین دماهای بالایی علاوه بر اینکه می‌تواند در خواص حافظه داری اثر منفی بگذارد، بلکه در فرایندهای اکسیداسیون حرارتی که در دماهای بالاتر انجام می‌گیرد غالبا دو حالت بوجود می‌آید؛ همانطور که در بخش مقدمه عنوان شد، در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد ناحیه‌ای غنی از نیکل در زیر لایه اکسید تیتانیوم شکل می‌گیرد و در دماهای زیر ۵۰۰ درجه سانتیگراد نیکل عنصری و نیز اکسیدهای نیکل در لایه اکسید تیتانیوم حضور دارند که هر چند جریان خوردگی در این نمونه‌ها پایینتر است، رهایش نیکل در بلند مدت از لایه اکسیدی مشکلات زیست سازگاری را به همراه دارد و از این منظر روشی پذیرفته در اصلاح سطح نایتینول برای کاربرد در محیط بدن نیست و رهایش نیکل می‌تواند آثار آلرژی، سمی بودن و یا سرطان‌زایی را دربر داشته باشد [9].

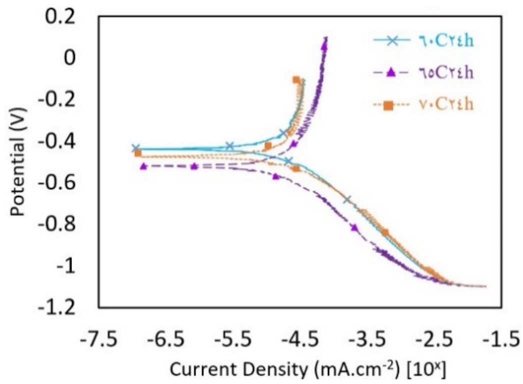


شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 70C24h و 70C36h

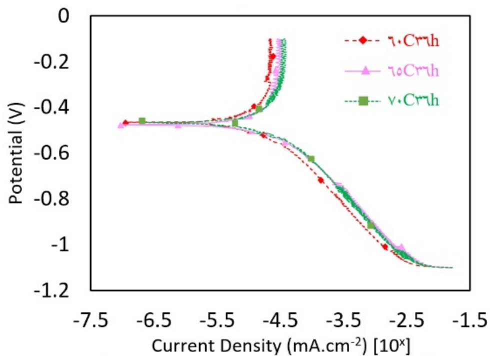
تاثیر دمای اکسیداسیون در رفتار خوردگی در این بخش از نمودارهای پلاریزاسیون استفاده می‌گردد تا با ثابت نگه داشتن زمان فرایند، تاثیر دمای فرایند اکسیداسیون فنتون بر رفتار خوردگی مورد مطالعه قرار گیرد. شکل (۸) نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های 60C24h، 65C24h و 70C24h را که به مدت زمان مساوی ۲٤ ساعت تحت عملیات اکسیداسیون قرار گرفته‌اند نشان می‌دهد. در بین نمونه‌های اکسید شده به مدت ۲٤ ساعت، هر چند نمونه‌ی اکسید شده در دمای ٦٥ درجه سانتیگراد پتانسیل منفی‌تری دارد، اما کمترین جریان خوردگی (جدول ۸) را از خود نشان می‌دهد. بعد از آن، نمونه اکسید شده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد مقاومت به خوردگی بهتری دارد. به‌طور کلی در مدت زمان اکسیداسیون ۲٤ ساعت، دماهای بالاتر نسبت به دمای ٦٠ درجه سانتیگراد پوشش مقاوم‌تری در برابر خوردگی ایجاد می‌کنند.

بررسی خوردگی در زمان اکسیداسیون ٣٦ ساعت با مقایسه‌ی رفتار خوردگی نمونه‌های 60C36h و 65C36h و 70C36h توسط نمودارهای پلاریزاسیون شکل (۹) انجام می‌شود. مقایسه پتانسیل خوردگی در این سه نمونه، اختلاف چندانی را بین آنها نشان نمی‌دهد. اما مقایسه‌ی مقادیر جریان خوردگی (جدول ۸) روند افزایشی جریان خوردگی را با افزایش دما از ٦٠ تا ۷۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. نمودارهای پلاریزاسیون حاکی از مقاومت به خوردگی بهتر در دماهای پایین‌تر در زمان اکسیداسیون ٣٦ ساعت هستند. افزایش دمای اکسیداسیون سرعت اکسید شدن سطح را بالا می‌برد و احتمال تشکیل تخلخل‌ها و حفرات ریز بیشتر می‌شود که منجر به افت مقاومت به خوردگی می‌گردد که این کاهش در دماهای بالاتر واضح است.

با توجه به مقایسات انجام شده، دماهای بالاتر در زمان‌های کوتاه‌تر فرایند اکسیداسیون، و همچنین دماهای پایین‌تر در زمان‌های طولانی‌تر فرایند اکسیداسیون فنتون مقاومت به خوردگی بهتری را فراهم می‌کنند.



شکل ۸ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های 60C24h، 65C24h و 70C24h با ۲٤ ساعت اکسیداسیون



شکل ۹ نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه های 60C36h، 65C36h و 70C36h با ٣٦ ساعت

نتیجه‌گیری

۱- مطابق انتظار حجم لایه اکسید سطحی با افزایش زمان و دمای اکسیداسیون بیشتر می‌گردد.

۲- ایجاد لایه اکسیدی به کمک واکنشگر فنتون با روش شیمیایی منجر به ایجاد پوششی مقاوم در برابر رهایش عنصر مضر نیکل در محیط محلول مایعات بدن می‌شود.

۳- افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی لزوما منجر به افزایش مقاومت به خوردگی نمی‌گردد و نمی‌توان تاثیر مطلق و ثابتی از افزایش یا کاهش زمان و دمای اکسیداسیون در بازه‌ی بررسی شده جهت بهبود کیفیت لایه‌ی اکسیدی از نظر خوردگی و زیست سازگاری ارائه کرد، ولی می‌توان حالت بهینه‌ی دمایی و زمانی را بدست آورد.

٤- براساس نتایج آزمون‌های خوردگی در دماهای ٦٥ و ۷۰ درجه سانتیگراد زمان‌های کوتاهتر اکسیداسیون می‌توانند نتایج بهتری را حاصل کنند، در حالی که دستیابی به پوشش مقاوم‌تر در دمای ٦۰ درجه سانتیگراد با زمان‌های طولانی‌تر اکسیداسیون میسر می‌شود.

۵- در مقایسه با سایر فرایندهای اصلاح سطحی، فرایند اکسیداسیون فنتون از نظر برایند فاکتورهای مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری (عدم رهایش نیکل مضر) نتایج مطلوبتری از خود نشان می‌دهد.

٦- زمان و دمای بهینه برای انجام این فرایند، غوطه‌وری در محلول واکنشگر فنتون در دمای ٦۵ درجه سانتیگراد و به مدت زمان ٢٤ ساعت است که بهترین نتایج را از نظر خوردگی و زیست سازگاری در بین شرایط بررسی شده فراهم می‌کند.

مراجع

1. Peponi L., Kenny J.M., "Smart polymers and their applications", Woodhead Publishing Limited, UK, pp. 204-236, (2014).
2. Weston B.R., Ross W.A., Liu J., Lee J.H., "Clinical outcomes of nitinol and stainless-steel uncovered metal stents for malignant biliary strictures, is there a difference", *Clinical Endoscopy, Gastrointestinal Endoscopy*, Vol. 72, pp. 1195-1200, (2010).
3. Baumann M.A., "Nickel–titanium: options and challenges", *The Dental Clinics of North America*, Vol. 48, pp. 55-67, (2004).
4. Brunette D.M., "Titanium in Medicine", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, pp. 54-58, (2001).
5. Harrison J.D., "Shape Memory Alloys technology: Past, Present, and Future", *Proceeding of the First European Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-99)*, Antwerp Zoo, Belgium, pp1-5, (1999).
6. Auricchio F., Boatti E., Conti M., "Shape Memory Alloy Engineering", Elsevier Ltd., pp. 307-341, (2015).
7. Oshida Y., "Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials", Elsevier B.V., pp. 88-115, (2013).

8. Milošev I., Blejan D., Varvar, S., "Effect of Anodic Oxidation on the Corrosion Behavior of Ti-based Materials in Simulated Physiological Solution", *Applied Electrochemistry*, Vol. 43, pp. 645-654, (2013).

9. Kwok D.T.K., Schulz M., Hu T., Chu C., Chu P., "Biomedical Engineering, Trends in Materials Science", InTech, Croatia, pp. 269-276, (2011).

10. Yang D., Lu X., Hong Y., Xi T., Zhang D., "The molecular mechanism for effects of TiN coating on NiTi alloy on endothelial cell function", *Biomaterials*, Vol. 35, pp. 6195-6205, (2014).

11. Jin S., Zhang Y., Wang Q., Zhang D., Zhang S., "Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 101, pp. 343-349, (2013).

12. Chu C.L., Hu T., Wu S.L., Dong Y.S., Yin L.H., Pu Y.P., Lin P.H., Chung C.Y., Yeung K.W.K., Chu P.K., "Surface Structure and Properties of Biomedical NiTi Shape Memory Alloy after Fenton's Oxidation", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 795-806, (2007).

13. Bazochaharbakhsh E., "Surface Nitriding and Oxidation of Nitinol", Master's Thesis, SJSU ScholarWorks, San Jose State University, Paper 4037, (2011).

14. Barbusinski K., "Fenton Reaction-controversy concerning the chemistry", *Ecological Chemistry and Engineering S*, Vol. 3, pp. 347-358, (2009).

15. Wang R.M., Chu C.L., Hu T., Dong Y.S., Guo C., Sheng X.B., Lin P.H., Chung C.Y., Chu P.K., "Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV, H_2O_2 photocatalytic system", *Applied Surface Sciences*, Vol. 253, pp. 8507-8512, (2007).

16. Milošev I., Kapun B., "The Corrosion Resistance of Nitinol Alloy in Simulated Physiological Solutions, Part 1-The Effect of Surface Preparation", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 1087-1096, (2012).

17. Milošev, I., Kapun B., "The Corrosion Resistance of NiTiNol Alloy in Simulated Physiological Solutions, Part 2-The Effect of Surface Treatment", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 32, pp. 1068-1077, (2012).

18. Wu, M.H., "Fabrication of Nitinol Materials and Components", *Proceeding of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST2001)*, Kunming, China, pp. 285-292, (2001).

19. Khalil-Allafi J., Amin-Ahmadi B., Zare M., "Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 30, pp. 1112-1117, (2010).

20. Singh R., Dahotre N.B., "Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic

materials", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 18, pp. 725-751, (2007).

21. Chrzanowski W., Abou Neel E.A., Armitage D.A., Knowles J.C., "Surface Preparation of Bioactive Ni–Ti Alloy Using Alkali, Thermal Treatments and Spark Oxidation", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 19, Vol. 19, pp1553-1558, (2008).